

*На правах рукописи*

**Ахмедов Мурод Чариевич**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Mg-Al, Y-Mg, Nd-Mg  
И КИНЕТИКА КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИМЕНительно К  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ ПОЛУЧЕНИЮ ЛИГАТУР**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных,  
цветных и редких металлов*

**А в т о р е ф е р а т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

**ЕКАТЕРИНБУРГ**  
**2010**

Работа выполнена на кафедре металлургии легких металлов ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Научный руководитель:**

доктор химических наук,  
профессор  
Лебедев Владимир Александрович

*Официальные оппоненты:*

доктор технических наук  
профессор  
Замятин Виктор Михайлович

кандидат химических наук  
Шуров Николай Иванович

*Ведущее предприятие*

АО «Уралпредмет»

Защита состоится 24 декабря 2010 года в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» зале Учёного совета (ауд. I) по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени Первого президента России Б.Н.Ельцина» ученому секретарю, факс (343) 374-38-84.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Автореферат разослан

«22» ноября 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

профессор, доктор технических наук

Карелов С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Магниево-редкоземельные сплавы представляют особый интерес для авиационно-космической техники, где требования в отношении высокой удельной прочности, в том числе при повышенных температурах, являются основными. Эти требования в наибольшей степени могут быть реализованы путем использования в качестве легирующих элементов редкоземельных металлов, причем добавки неодима оказались более эффективными, чем добавки церия или мишметалла. Несколько позже было установлено, что иттрий, не принадлежащий к ряду лантана, но являющийся также редкоземельным металлом, оказывает большее упрочняющее действие на магний, чем неодим.

Магниево-редкоземельные сплавы, легированные редкоземельными металлами, используются в качестве легких конструкционных материалов для космоса.

Основными промышленными авиационными сплавами являются сплавы системы алюминий – магний, называемые также магниями, к которым в качестве легирующих элементов добавляют РЗМ, известные как хорошие модификаторы структуры, одновременно способствующие упрочнению сплавов.

Несмотря на широкое использование сплавов магния с Al, Nd и Y термодинамические свойства их малоизучены, за исключением жидких сплавов системы Al – Mg, которые исследованы достаточно подробно, чего нельзя сказать о твердых сплавах. Между тем, эти сведения необходимы для оптимизации технологий приготовления, обработки и эксплуатации данных сплавов.

### **Цель работы.**

Исследование термодинамических свойств жидких и твердых сплавов систем Al – Mg, Mg – Nd и Mg – Y классическим равновесным и динамическим вариантами метода э.д.с. в области легкоплавких составов, наиболее подходящих для получения лигатур.

Изучение кинетики катодных процессов и показателей электролитического получения лигатур.

### **Научная новизна работы:**

Впервые изучены термодинамические свойства двойных сплавов магния с алюминием, иттрием и неодимом в области жидкого и твердого состояний классическим равновесным и динамическим вариантами метода э.д.с. Результаты динамических измерений в пределах погрешности экспериментов согласуются с равновесными, и отчетливо выявляют фазовые превращения в сплавах, в том числе распад пересыщенных твердых растворов, протекающий ступенчато во всех исследованных системах.

Выявлены предельные токи, потенциалы и показатели выделения неодима на жидких алюминиевом и магниевом катодах.

### **Практическая значимость работы.**

Полученные термодинамические характеристики полезны в качестве справочных данных в дальнейших изысканиях новых сплавов для различных областей применения, а также для оптимизации существующих технологий их приготовления, обработки и эксплуатации. В работе они использованы для обоснования показателей электролитического получения лигатур, свидетельствующих о перспективности этой технологии.

### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на V Международной конференции «Молодые ученые – промышленности, науке, технологиям и проф. образованию: проблемы и новые решения», г. Москва (2005 г.); X отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», г. Екатеринбург (2006 г.); «13 international conference on liquid and amorphous metals», г. Екатеринбург (2007 г.); V Российской НТК «Физические свойства металлов и сплавов», г.Екатеринбург (2009 г.).

### **На защиту выносятся.**

Результаты проведенных исследований термодинамических свойств жидких и твердых сплавов магния с алюминием, неодимом и иттрием, а также выявленные предельные токи, потенциалы и показатели выделения неодима на жидких алюминиевом и магниевом катодах.

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано десять работ, в том числе четыре в рецензируемых журналах.

**Структура диссертации.** Диссертация изложена на 97 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 21 таблицу и включает введение, 5 основных глав, включая аналитический обзор, заключение, библиографический список из 84 источников и приложение.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулирована цель работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** выполнен краткий анализ влияния добавок редкоземельных металлов к магнию на его механические свойства. Показано, что добавки повышают прочностные характеристики как при нормальных, так и при повышенных температурах. В основе действия легирующих добавок лежит образование и распад твердых растворов. Для организации и управления этим процессом необходимо располагать сведения о растворимости.

Обобщены известные из литературы сведения о растворимости редкоземельных металлов в твердом магнии ( $x$ ), установлена количественная взаимосвязь параметров растворимости с разницей металлических атомных радиусов р.з.м. и магния ( $\Delta r$ ). С ее уменьшением растворимость р.з.м. возрастает. Выполненный регрессионный анализ позволил найти обобщающее уравнение, позволяющее оценивать величины  $\ln x$  по  $\Delta r$ :

$$\ln x = (-1,854 \pm 0,855) + (7,746 \pm 4,755) \Delta r + \frac{(1,669 \pm 1,5 - (25,16 \pm 8,34) \Delta r) 1000}{T}$$

расчет по обобщающему уравнению для европия ( $\Delta r$ , Å=2,042-1,602) дает значения растворимости  $2,5 \cdot 10^{-5}$  и  $4,1 \cdot 10^{-6}$  ат. доли при 500 и 400 °С, соответственно.

Приведен обзор литературы по изучению термодинамических свойств сплавов магния с алюминием, неодимом и иттрием. Термодинамические характеристики жидких растворов системы алюминий – магний изучены достаточно подробно методами э.д.с. и давления пара, чего нельзя сказать о твердых растворах. Изученность термодинамических характеристик сплавов систем магний – неодим и магний – иттрий ограничивается исследованием данных систем методом измерения давления пара магния, результаты которых имеют большие погрешности.

Описан использованный в данной работе динамический вариант метода э.д.с., который в отличие от классического дает возможность исследовать кроме термодинамических характеристик жидких и твердых растворов, еще и фазовые превращения в сплавах, а также наблюдать распад пересыщенных твердых растворов исследуемых систем.

**Во второй главе** представлены результаты исследования динамическим вариантом метода э.д.с. при непрерывном снижении температуры со скоростью 5-7 °С/мин, термодинамических свойств жидких и твердых сплавов системы алюминий – магний.

В интервале температур 600-350 °С, измеряли э.д.с. гальванического элемента



Для приготовления сплавов использовали алюминий А–85, магний Мг–96. Обезвоженные и предварительно переплавленные хлориды калия, лития и карналлит квалификации х.ч. использовали для приготовления электролита. Опыты проводили в атмосфере очищенного аргона.

Для каждой из областей диаграммы состояния находили температурную зависимость э.д.с. ( $E=c+d\cdot T$ ), по которым рассчитывали температурные зависимости активности и коэффициента активности магния в сплавах (табл.1)

$$\ln a = -\frac{nF}{RT} E ; \quad \ln \gamma = \ln a - \ln x \quad (2)$$

На температурной зависимости э.д.с. элемента (1) (Рис.1) отчетливо выявляются область гомогенных жидких растворов (600-550 °С для 20 ат.% Mg, 600-500 °С – для 30 ат.% Mg), двухфазная область (твердый + жидкий растворы Mg в Al) (550-450 °С для 20 ат.% Mg, 500-450 °С для 30 ат.% Mg) область сосуществования твердых растворов и фазы  $\beta$  (ниже 450 °С).

Для области гомогенных жидких растворов с 30 ат.% магния температурная зависимость э.д.с. имеет вид:

$$E, B = -(0,0573 \pm 0,0051) + (0,142 \pm 0,006) 10^{-3} \cdot T \pm 0,0007; \\ E_{873K} = 0,066B; E_{773K} = 0,053B \quad (3)$$

Зная (3) по соотношениям (2) нашли уравнение температурной зависимости активности и коэффициента активности твердого магния в жидком сплаве Al+30% Mg:

$$\ln a = \frac{1330 \pm 120}{T} - 3,29 \pm 0,14 \quad (4)$$

$$\ln \gamma = \ln a - \ln 0,3 = \frac{1330}{T} - 2,09 ; \\ \gamma_{873K} = 0,57 ; \quad \gamma_{773K} = 0,69 \quad (5)$$

Для жидких растворов магния в алюминии характерны небольшие отрицательные отклонения активности от закона Рауля, что согласуется с литературными данными и наличием в системе инконгруэнтно плавящихся интерметаллических соединений.

Температурные зависимости э.д.с. двухфазных (твердый+жидкий растворы Mg в Al) сплавов и активности в нем твердого магния имеют вид:

$$E, B = -(0,246 \pm 0,011) + (0,389 \pm 0,014) 10^{-3} \cdot T \pm 0,0015 \quad (6)$$

$$\ln a = \frac{5710 \pm 255}{T} - 5,03 \pm 3,2 \quad (7)$$

Согласно диаграмме состояния содержание магния в жидких сплавах с алюминием, находящихся на линии ликвидуса составляет: при 450°С-0,369;

500°C–0,300; 550°C–0,210 мол.доли. В координатах  $\ln x-1000/T$  эти данные удовлетворительно укладываются на прямую линию:

$$\ln x = \frac{3342 \pm 561}{T} - (5,59 \pm 0,73) \pm 0,073 \quad (8)$$

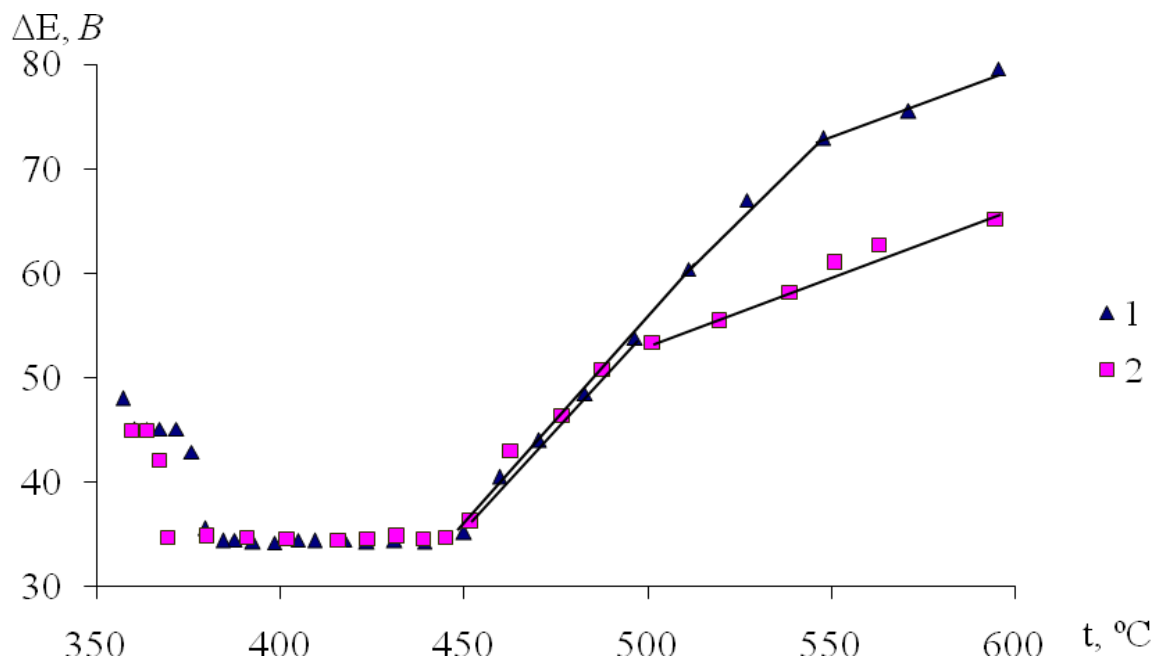


Рис. 1. Температурная зависимость э.д.с. элемента (1) для сплавов 20 и 30 ат.% (1, 2) соответственно.

Разность уравнений (7) и (8) дает температурную зависимость коэффициента активности твердого магния в жидких двухфазных сплавах:

$$\ln \gamma = \frac{2368}{T} - 3,44 ; \gamma_{873 K} = 0,48 ; \gamma_{773 K} = 0,68 \quad (9)$$

Эти величины практически совпадают с аналогичными характеристиками для гомогенного сплава, содержащего 30% магния.

Согласно справочным данным, величины растворимости магния в твердом алюминии при 550 °C–0,069; 500°C–0,128; 450°C–0,189 мол.доли в координатах  $\ln x-1000/T$  удовлетворительно укладываются на прямую

$$\ln x = \frac{5850 \pm 1032}{T} - (9,72 \pm 1,34) \pm 0,12 \quad (10)$$

Разность уравнений (7) и (10) дает температурную зависимость коэффициента активности твердого магния в его твердых сплавах рассматриваемой двухфазной области:

$$\ln \gamma = 0,69 - \frac{140}{T};$$

$$\gamma_{873K}=1,7; \gamma_{723K}= 1,64; \gamma_{623K}= 1,56 \quad (11)$$

Коэффициенты активности твердого магния в его твердых растворах с алюминием характеризуются небольшими положительными отклонениями от закона Рауля, причем величина коэффициента активности в широком интервале температур (более 250 К) остается практически постоянной ( $1,6 \pm 0,1$ ). При переходе в область существования твердых фаз (тв. р-р+ $\beta$ ) изменение потенциалов в зависимости от температуры происходит ступенчато. Скачкообразное изменение потенциалов, по нашему мнению, соответствует распаду пересыщенных твердых растворов. Растворы с 18,6 ат.% Mg, образовавшиеся при 450 °С, распадаются при 370-380 °С. Переохлаждение достигает 70-80 °С, а степень пересыщения 1,5. Указанному пересыщению при 380 °С соответствует изменение потенциала на 0,011 В, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной 0,010 В.

Распад твердых растворов при 370-380 °С подтверждает наблюдавшаяся в ряде экспериментов температурная зависимость э.д.с., показанная на рис. 2. Кратковременное смещение потенциалов в область значений, отвечающих следующей, более богатой магнием двухфазной области оказывается возможным за счет магния, высвободившегося при распаде твердого раствора.

В подтверждение этого, измерили э.д.с. элемента (1) для сплава, полученного осаждением магния в течение 10 минут на твердый алюминий при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>. Результаты приведены на рис. 3.

По мере взаимной диффузии компонентов, а также некоторой коррозии магния в расплавленном электролите состав поверхностного слоя электрода меняется, последовательно проходя всю диаграмму состояния системы.

Выявляются три области стабилизации потенциала, последний из них в области значений потенциалов 33-34 мВ, согласно ранее проведенным исследованием мы связываем с двухфазной областью тв. р-р (Al)+ $\beta$ , область стабилизации потенциалов в районе 18-19 мВ с двухфазной областью  $\beta$ + $\gamma$  и наконец стабилизация потенциалов в районе 3-4 мВ отвечает по нашему мнению области  $\gamma$ +твердый раствор алюминия в магнии.

Переход фазы  $\beta$  из равновесного состояния с твердым раствором магния в алюминии в состояние, равновесное с  $\gamma$  фазой, сопровождается изменением потенциала на 15-16 мВ, что близко к наблюдаемому на рис. 2.

Парциально-молярные и избыточные термодинамические характеристики твердых и жидких сплавов Al-Mg приведены в табл. 1 и 2.

Температурная зависимость э.д.с. для равновесных твердых растворов рассчитана по значениям э.д.с. 0,035 В при 723 К, и 0,044 В при 643 К во время распада пересыщенного твердого раствора.



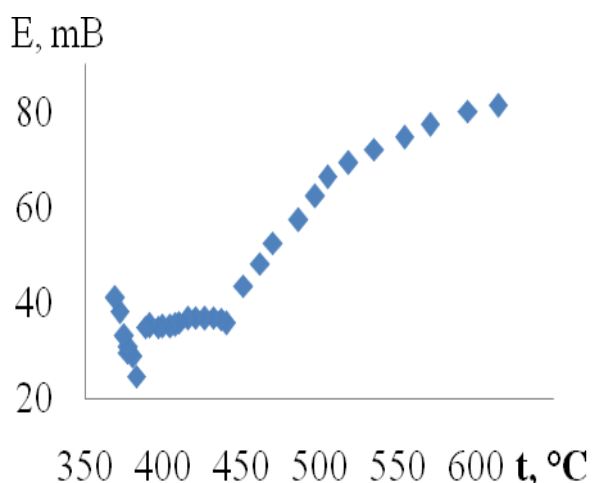


Рис.2. Температурная зависимость э.д.с. элемента (1) для сплава Al+30%Mg

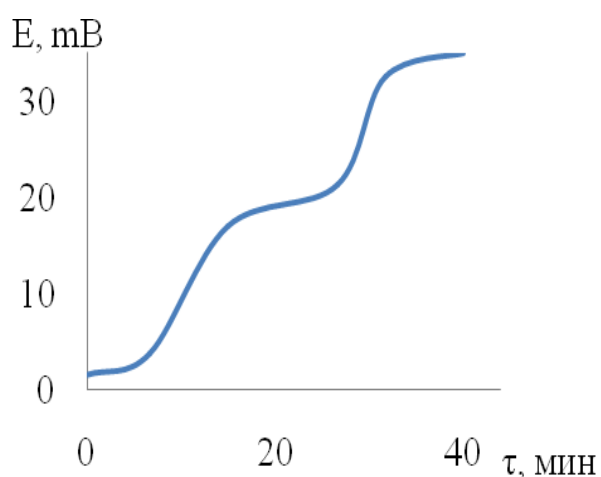
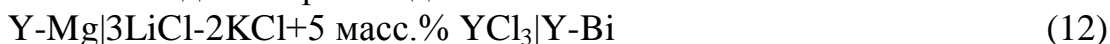


Рис. 3. Изменение потенциала во времени алюминиевого электрода покрытого магнием

Распад пересыщенных твердых растворов сопровождается выделением  $17,1 \pm 2,2$  кДж/моль тепла, уменьшением избыточной энтропии на  $23,3 \pm 3,3$  Дж/моль·К. Коэффициенты активности магния в твердом алюминии при 643-653 К практически одинаковы в равновесных и пересыщенных твердых растворах и все изменение э.д.с. связано только с различным содержанием в них магния.

В третьей главе представлены результаты исследований термодинамических свойств богатых магнием сплавов Y-Mg в области жидкого и твердого состояния. Классическим равновесным (I) и динамическим (II) вариантами метода измеряли э.д.с. элемента:



В качестве электрода сравнения использовали жидкие двухфазные (L+YBi) сплавы, термодинамические свойства которых хорошо изучены. Это позволило избежать затруднений, связанных с наличием значительного количества ионов  $\text{Y}^{2+}$  у поверхности металлического иттрия. Опыты по измерению э.д.с. элемента (12) проводили в атмосфере очищенного аргона в широком интервале температур (370-730 °C). Для приготовления сплавов использовали магний марки МГ96 (99,96%), иттрий марки ИтМ-0 (99,964%) и висмут (99,9%).

Содержание иттрия в магнии составляло 5 и 8,5 мол.%, а в висмуте 20 мол.%, что соответствовало жидкой двухфазной области (L+YBi) при температурах опыта. Сплавы готовили сплавлением компонентов непосредственно в предварительно вакуумированной и заполненной инертным газом ячейке под слоем расплавившегося обезвоженного электролита.

При равновесных измерениях дожидались устойчивого значения э.д.с., когда ее величина в течении получаса изменялось не более чем на 1-2 mV, после чего температуру изменяли на 80-100 °C и дожидались нового значения э.д.с. В динамическом варианте метода э.д.с. после установления равновесного

Таблица 1

## Результаты измерений и расчетов парциально-молярных величин сплавов Al-Mg

Mg, мол.%;	$E, B = A + BT$		$\Delta \bar{H}_{Mg}$ , кДж/моль	$\Delta S_{Mg}$ , Дж/(моль·К)	$\ln a = c + d/T$	
	-A*, В	$B \cdot 10^{-3}$			-c	d
Жидкие сплавы						
20	0,043±0,014	0,141±0,017	8,30±2,7	27,2±3,28	3,27	998
30	0,057±0,005	0,142±0,006	10,99±0,96	27,4±1,16	3,29	1330
L+ тв.р-р	0,246±0,011	0,389±0,014	47,47±2,12	75,06±2,7	9,03	5710
Твердые сплавы						
Равновес. тв.р-р	-0,123±0,008	-0,122±0,013	-23,73±1,54	-23,54±2,5	-2,83	-2855
Пересыщен. тв.р-р	-0,035±0,004	-0,001±0,006	-6,75±0,77	-0,22±1,15	-0,027	-812

Таблица 2

## Избыточные термодинамические характеристики сплавов Al-Mg

Mg, мол.%;	$\ln \gamma = A + B/T$		$\Delta \bar{H}_{Mg}^*$ , кДж/моль	$\Delta \bar{S}_{Mg}^*$ , Дж/моль·К	$\gamma$ , при T,К		
	-A	B			623	723	873
Жидкие сплавы							
20	1,66	998	8.3±2,7	13,8±3,28	0,94	0,75	0,59
30	2,09	1330	11,06±0,96	17,37±1,16	1,04	0,78	0,57
L+ тв.р-р	3,44	2368	19,69±2,54	28,6±4,3	1,00	0,85	0,48
Твердые сплавы							
L+ тв.р-р	-0,69	-140	-1,16±0,32	-5,73±1,26	1,56	1,64	1,7
Равновес. тв.р-р	-1,16	-442	-3,67±0,84	-9,64±1,04	1,57	1,73	1,92
Пересыщен. тв.р-р	1,64	1601	13,31±1,12	13,63±2,21	2,53	1,77	1,21

значения э.д.с. при максимальной температуре, ее непрерывно снижали со скоростью 3-5 °С/мин, продолжая непрерывные измерения э.д.с. элемента (12).

Результаты измерений э.д.с. двумя методами приведены в таблице 3, и показаны на рис. 4.

При температурах равновесных измерений они согласуются в пределах 3-5 мВ. Зная температурную зависимость э.д.с. двухфазных (L+YBi) сплавов относительно металлического иттрия:

$$E, B = 0,743 - 0,078 \cdot 10^{-3} T \quad (13)$$

вычитали из них измеренные значения э.д.с. элемента (12) и находили температурные зависимости э.д.с. ( $E^*$ ) относительно иттрия для жидких двухфазных (L + твердый раствор иттрия в магнии) и твердых (тв. p-p + YMg<sub>5</sub>) сплавов Y-Mg. Это позволило рассчитать парциально-молярные термодинамические характеристики иттрия и температурные зависимости его активности в изученных сплавах:

$$\Delta \overline{G}_Y = \Delta \overline{H}_Y - T \Delta \overline{S}_Y = -nFE^* \quad (14)$$

$$\ln a = -\frac{nF}{RT} E^* \quad (15)$$

где n – валентность ионов иттрия в солевом расплаве, равная 3.

Зная активность (табл.3) и содержание в сплавах иттрия (x) найдены температурные зависимости коэффициентов активности и избыточные парциально-молярные термодинамические характеристики неодима в жидких и твердых магниевых сплавах.

$$\ln \gamma = \ln a - \ln x; \quad (16)$$

$$\Delta G_Y^{изб} = RT \ln \gamma = \Delta \overline{H}_Y - T \Delta \overline{S}_Y^* \quad (17)$$

В расчетах использовали найденные по справочным данным температурные зависимости растворимости иттрия в жидком магнии в двухфазной области (L+тв. p-p) в интервале температур 838-868 К:

$$\ln x = (-8,21 \pm 0,74) + \frac{4870 \pm 630}{T}$$

и в твердом магнии в интервале температур 673-838 К :

$$\ln x = -(0,63 \pm 0,08) - \frac{2253 \pm 67}{T}$$

Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 3

Результаты измерений и расчетов парциально-молярных величин сплавов Y-Mg

Метод	Y, мол.%,	$E^*,B = A^* + B^*T$		$-\Delta \overline{H}_Y$ , кДж/моль	$-\Delta \overline{S}_Y$ , Дж/моль·К	$\ln a=c-\frac{d}{T}$	
		$A^*, B$	$-B^*.10^{-3}$			$c$	$d$
Жидкие сплавы							
I	5	0,313±0,011	0,078±0,013	90,71±3,1	22,61±4,0	2,72	10911
I	8,5	0,285±0,013	0,078±0,014	82,49±3,8	22,69±4,2	2,73	9922
II	5	0,303±0,015	0,078±0,015	87,71±4,3	22,61±5,1	2,72	10550
II	L+ тв.р-р	0,179±0,010	-0,06±0,011	51,79±2,9	-17,37±3,2	-2,09	6230
Твердые сплавы							
I	5	0,411±0,008	0,233±0,010	119,12±2,4	67,51±2,9	8,12	14328
II	8,5	0,425±0,012	0,229±0,011	123,24±3,6	66,34±3,1	7,98	14823
II	5	0,422±0,010	0,246±0,010	122,28±3,1	71,25±3,0	8,57	14708

Таблица 4

Избыточные термодинамические характеристики сплавов Y-Mg

Метод	Y, мол. %	$-\Delta \overline{H}_Y^*$ , кДж/моль	$-\Delta \overline{S}_Y^*$ , Дж/моль·К	$\ln \gamma = A + \frac{B}{T}$		$\gamma \cdot 10^{-3}$ при T, К		
				A	-B	800	900	1000
Жидкие сплавы								
I	5	90,7±3,1	47,5±4,0	5,72	10911	-	1,7	4,6
II	8,5	82,5±3,8	43,1±4,2	5,19	9922	-	2,9	8,8
II	5	87,7±4,3	47,6±5,1	5,72	10550	-	2,5	8,2
II	L+тв.р-р	92,3±8,1	50,9±9,3	6,12	11100	-	2,0	6,9
Твердые сплавы								
I	5	103,6±3,5	72,7±4,1	8,75	12075	1,8	9,4	-
II	8,5	104,0±5,1	71,6±5,7	8,61	12570	0,82	4,7	-
II	5	106,0±4,1	76,5±5,2	9,20	12455	1,7	9,7	-

Взаимодействие иттрия с жидким и твердым магнием сопровождается умеренными отрицательными отклонениями от закона Рауля, что согласуется с существованием в системе инконгруэнтно плавящихся соединений.

Более отрицательные значения парциальных энтальпии и избыточной энтропии иттрия в твердых сплавах обусловлены большей их упорядоченностью. Коэффициенты активности иттрия в твердых сплавах в 4-5 раз выше, чем в жидком магнии где они изменяются от  $(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  при 900 К до  $(7,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$  при 1000 К.

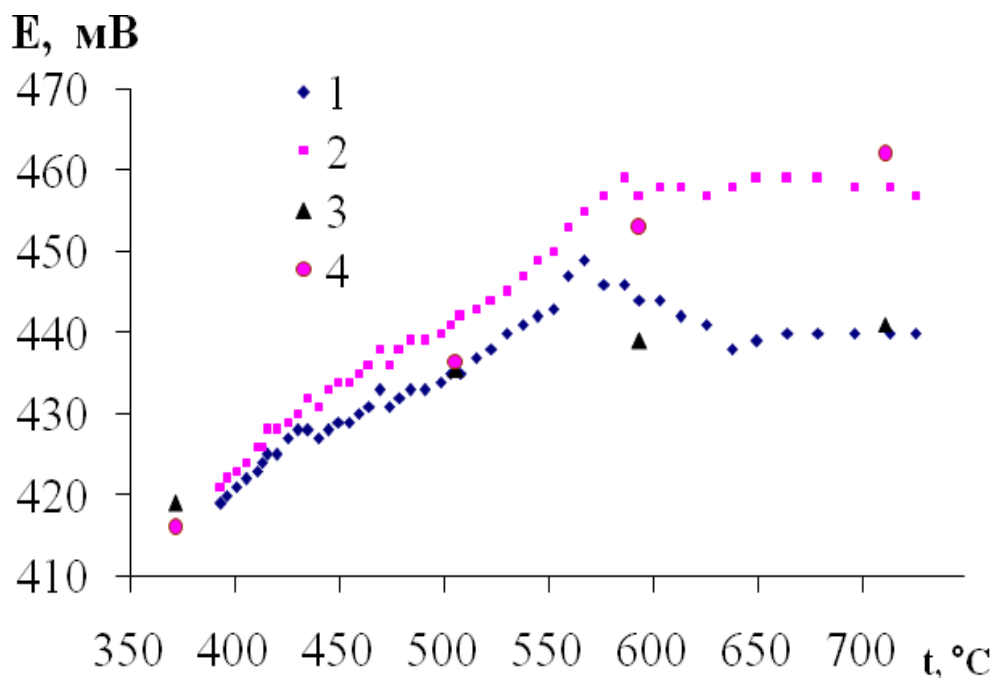


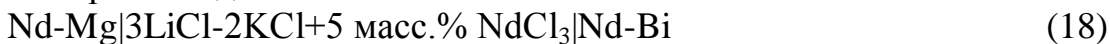
Рис. 4. Температурная зависимость э.д.с. элемента (12)  
Содержание иттрия в магнии: 1, 3 – 5 мол.%; 2, 4 – 8,5 мол.%  
Метод измерения: 1, 2 – динамический; 3, 4 – равновесный

Результаты динамических измерений в пределах погрешности экспериментов согласуются с равновесными и выявляют фазовые превращения в сплавах при их непрерывном охлаждении. Отчетливо проявляются фазовые переходы из жидкого состояния в двухфазные (L+тв. p-p Y в Mg) и далее в (тв. p-p +YMg<sub>5</sub>). Воспроизводимые для двух сплавов колебания э.д.с. в области твердого состояния в районе температур 480 и 430 °C мы связываем с распадом пересыщенных твердых растворов Y-Mg. Для первого скачка где растворимость иттрия в твердом магнии изменяется от 3,61 ат.% при 565°C до 2,72 ат.% при 480°C, переохлаждение достигает 85-90°C, а степень пересыщения 1,33. Второй скачок где растворимость иттрия в магнии, в интервале температур 430-480°C, меняется от 2,72 до 2,2 ат.% переохлаждение составляет 50°C, а степень пересыщения достигает 1,24. При этом судя по величине изменений э.д.с. (3-4 мВ) для распада твердых растворов Y-Mg требуется в 2-3 раза меньшая степень пересыщения, чем в случае сплавов Al-

Mg. Образовавшиеся частицы соединения  $Y\text{Mg}_5$  могут служить центрами кристаллизации для фазы, образующейся при распаде твердых растворов Al-Mg. Этим можно объяснить тот факт, что добавка р.з.м. в Al – Mg сплавы приводит к значительному увеличению эффекта упрочнения при распаде пересыщенного твердого раствора, который как это видно на рис. 4, происходит ступенчато.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования термодинамических свойств богатых магнием сплавов Nd-Mg в области жидкого и твердого состояния, измеренные классическим равновесным (I) и динамическим (II) вариантами метода э.д.с. В качестве электрода сравнения использовали жидкие двухфазные ( $L+\text{NdBi}_2$ ) сплавы, термодинамические свойства которых хорошо изучены. Это позволило избежать затруднений, связанных с наличием значительного количества ионов  $\text{Nd}^{2+}$  в солевом расплаве у поверхности металлического неодима. Сведения о растворимости неодима в твердом и жидком магнии взяты из справочника.

Измерения э.д.с. элемента



выполняли в атмосфере очищенного аргона в широком интервале температур (640-1000K).

Для приготовления сплавов использовали магний марки МГ96 (99,96%), неодим (99,86%) и висмут (99,9%). Содержание неодима в магнии составляло 5, а в висмуте 20 мол.%, что соответствовало жидкой двухфазной области ( $L+\text{NdBi}_2$ ) в интервале температур опыта. Методика подготовки и проведения опытов аналогична описанной в третьей главе.

Результаты измерений э.д.с. двумя методами приведены в табл.5 и показаны на рис.5.

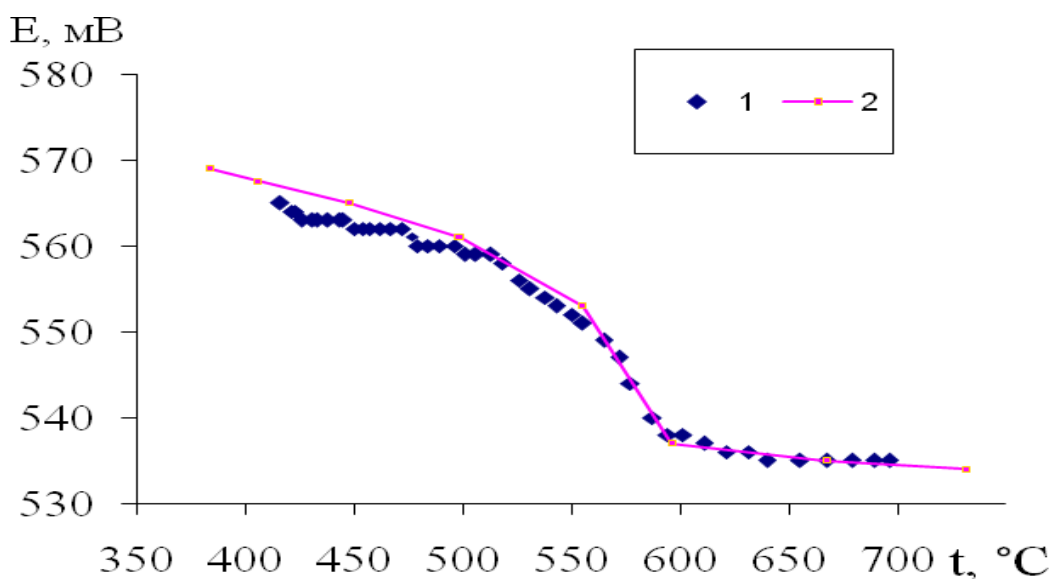


Рис. 5. Температурная зависимость э.д.с. элемента (18);  
Содержание неодима в магнии, 5 ат.%. 1-динамический вариант метода э.д.с.; 2-классический равновесный вариант метода э.д.с.

При температурах равновесных измерений они согласуются в пределах 3-5 мВ. Зная температурную зависимость э.д.с. двухфазных (L+NdB<sub>i2</sub>) сплавов относительно металлического неодима:

$$E, \text{ В} = 0,902 - 0,216 \cdot 10^{-3} T, \quad (19)$$

вычитали из них измеренные значения э.д.с. элемента (18) и находили температурные зависимости э.д.с. ( $E^*$ ) относительно металлического неодима для жидких гомогенных, двухфазных (L + тв. p-p неодима в магнии) и твердых (тв. p-p+NdMg<sub>12</sub>) и (тв. p-p+Nd<sub>5</sub>Mg<sub>41</sub>) сплавов. Это позволило рассчитать парциально-молярные термодинамические характеристики неодима и температурные зависимости его активности в изученных сплавах:

$$\Delta \overline{G}_{Nd} = \Delta \overline{H}_{Nd} - T \Delta \overline{S}_{Nd} = -nFE^* \quad (20)$$

$$\ln a = - \frac{nF}{RT} E^*, \quad (21)$$

где  $n$  – валентность ионов неодима в солевом расплаве, равная 3.

При оценке погрешности определения  $\Delta \overline{H}_{Nd}$ ,  $\Delta \overline{S}_{Nd}$  к погрешности наших измерений прибавляли погрешности определения этих величин ( $\pm 2,4$  кДж/моль и  $\pm 3,1$  Дж/моль·К) в сплавах L+NdB<sub>i2</sub>.

Зная активность (табл.5) и содержание в сплавах неодима ( $x$ ) найдены температурные зависимости коэффициентов активности и избыточные парциально-молярные термодинамические характеристики неодима в жидких и твердых магниевых сплавах.

$$\ln \gamma = \ln a - \ln x \quad (22)$$

$$\Delta G_{Nd}^{изб} = RT \ln \gamma = \Delta \overline{H}_{Nd} - T \Delta \overline{S}_{Nd}^* \quad (23)$$

В расчетах использовали найденные по справочным данным температурные зависимости растворимости неодима в жидком магнии в двухфазной области (L+тв. p-p) в интервале температур 825-868 К:

$$\ln x = (-10,95 \pm 1,08) + \frac{6925 \pm 917}{T}$$

и в твердом магнии в интервале температур 673-825 К:

Таблица 5

Результаты измерений и расчетов парциально-молярных величин сплавов Nd-Mg

Nd, мол.%, фазовый состав	$E, B = A + BT$		$E^*, B = A^* + B^*T$		$-\Delta \overline{H}_{Nd}$ , кДж/моль	$-\Delta \overline{S}_{Nd}$ , Дж/моль·К	$\ln a = c - \frac{d}{T}$		Метод
	A, В	$-B \cdot 10^{-3}$	A*, В	$-B^* \cdot 10^{-3}$			c	d	
5	0,565±0,004	0,032±0,006	0,337	0,186	97,5±3,6	53,8±4,1	6,48	11733	I
5	0,556±0,004	0,022±0,006	0,346	0,196	100,2±3,6	56,7±4,1	6,82	12046	II
L+ тв. p-p	0,872±0,005	0,386±0,007	0,030	-0,168	8,68±3,8	-48,6±5,1	-5,84	1044	I
L+ тв. p-p	0,881±0,006	0,396±0,008	0,021	-0,178	6,08±4,1	-51,5±5,4	-6,20	731	II
тв. p-p +NdMg <sub>12</sub>	0,709±0,003	0,189±0,005	0,193	0,029	55,9±3,2	8,4±4,5	1,01	6719	I
тв. p-p+ NdMg <sub>12</sub>	0,706±0,003	0,187±0,005	0,196	0,031	56,7±3,2	9,0±4,5	1,08	6824	II
тв. p-p+ Nd <sub>5</sub> Mg <sub>41</sub>	0,613±0,003	0,067±0,005	0,289	0,151	83,7±3,2	43,7±4,5	5,26	10062	I

Таблица 6

Избыточные термодинамические характеристики сплавов Nd-Mg

Мет од	Nd, мол. %	$-\Delta \overline{H}_{Nd}^*$ , кДж/моль	$-\Delta \overline{S}_{Nd}^*$ , Дж/моль·К	$\ln \gamma = A + B/T$		$\gamma \cdot 10^3$ при T, К			
				$A$	$-B$	700	800	825	900
Жидкие сплавы									
I	5	97,5±3,6	78,8±4,1	9,48	11733	-	-	8,7	29
II	5	100,2±36	81,6±4,1	9,82	12046	-	-	8,4	28
I	L+тв. p-p	66,3±6,8	42,5±8,2	5,11	7970	-	-	11	23
II	L+тв. p-p	63,7±6,8	39,5±8,2	4,75	7656	-	-	11	23
Твердые сплавы									
I	тв. p-p+ NdMg <sub>12</sub>	6,5±3,8	-9,1±5,2	-1,09	780	-	127	131	-
II	тв. p-p+ NdMg <sub>12</sub>	7,4±3,8	-8,5±5,2	-1,02	885	-	119	123	-
I	тв. p-p+ Nd <sub>5</sub> Mg <sub>41</sub>	34,3±3,8	26,3±5,4	3,16	4123	65	136	-	-



$$\ln x = (2,10 \pm 0,09) - \frac{5940 \pm 70}{T}$$

Результаты расчетов приведены в табл.6.

Для области L + тв. p-p при 825 К  $\ln a_{Nd} = -7,105$  (уравнение 1 табл.5),  $\ln x_{Nd} = -5,07$ . Это дает  $\ln \gamma = -2,035$ ;  $\gamma_{825} = 0,13$ , что хорошо согласуется с приводимыми в табл.6 значениями.

Взаимодействие неодима с жидким и твердым магнием сопровождается небольшими отрицательными отклонениями активности неодима от закона Рауля. Более отрицательные значения парциальных энтальпии и избыточной энтропии неодима в жидких сплавах обусловлены, по-видимому, существованием в растворе искаженных структур конгруэнтно плавящегося соединения  $NdMg_{12}$ , что и определяет значительные отрицательные значения величин  $\Delta \overline{H}_{Nd}$  и  $\Delta \overline{S}_{Nd}^*$  в них. В твердом состоянии соединение  $NdMg_{12}$  неустойчиво, разлагается в районе 800К на твердый раствор и соединение  $Nd_5Mg_{41}$ , что находит отражение в незначительных отрицательных величинах  $\Delta \overline{H}_{Nd}^*$  и положительных значениях  $\Delta \overline{S}_{Nd}^*$  для области тв. p-p+ $NdMg_{12}$ . Коэффициенты активности неодима в твердых сплавах на порядок выше, чем в жидком магнии.

Результаты динамических измерений в пределах погрешности экспериментов согласуются с равновесными и выявляют фазовые превращения в сплавах при их непрерывном охлаждении. Отчетливо проявляются фазовые переходы из жидкого состояния в двухфазные (L + тв. p-p Nd в Mg) и далее в (тв. p-p + $NdMg_{12}$ ), (тв. p-p+ $Nd_5Mg_{41}$ ).

Воспроизводимые скачкообразные возрастания э.д.с. в области твердого состояния в районе температур 501, 477, 450, 423 °С мы связываем с распадом пересыщенных твердых растворов Nd-Mg. Переохлаждение первой ступени составляет 50°С, а степень пересыщения 1,66. Характер изменений последующих ступеней близок и составляет: переохлаждение 24-27°С, степень пересыщения 1,27-1,57. При этом, судя по величине изменения э.д.с. (2-3 мВ) для распада твердых растворов Nd-Mg требуются в 2-3 раза меньшие степени пересыщения и переохлаждения, чем в случае сплавов Al-Mg. Образовавшиеся частицы соединения  $Nd_5Mg_{41}$  могут служить центрами кристаллизации для фазы, образующейся при распаде твердых растворов Al-Mg.

Этим можно объяснить тот факт, что добавка р.з.м. в Al-Mg сплавы приводит к значительному увеличению эффекта упрочнения при распаде пересыщенного твердого раствора, который, как это видно на рис. 5, происходит ступенчато. Большее число ступеней распада для сплавов Nd-Mg связано по нашему мнению с более резким уменьшением растворимости Nd в Mg при снижении температуры. При этом термодинамические характеристики пересыщенных растворов незначительно отличаются от характеристик равновесных растворов.

**Пятая глава** посвящена электролитическому получению сплавов алюминия и магния с неодимом. Приведены результаты изучения катодной поляризации жидкометаллических электродов и параметров электролиза сплавов в хлоридном неодимсодержащем расплаве. Электродом сравнения служил свинцовый электрод сравнения. Результаты измерений пересчитаны на хлорный электрод.

Типичные поляризационные кривые жидких алюминиевого и магниевого электродов при температуре 738 °С в расплаве KCl-NaCl+7вес.% NdCl<sub>3</sub> показаны на рис.6.

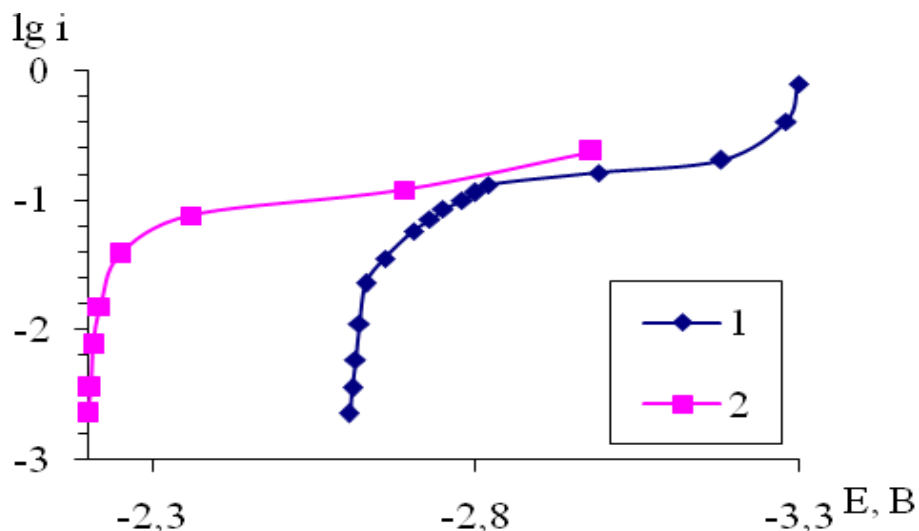


Рис.6. Поляризационные кривые магниевого (1) и алюминиевого (2) жидких катодов

Выше  $2 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> потенциалы катодов начинают смещаться в сторону электроотрицательных значений, что отвечает разряду на катоде ионов Nd<sup>3+</sup> с образованием сплавов Nd – Al и Nd – Mg. Повышение катодной плотности тока выявляет предельный ток процесса. Потенциалы катодов быстро смешаются с отрицательную область, до значений, при которых становится возможным разряд ионов щелочных металлов. При плотностях тока выше 1-2 А/см<sup>2</sup> для магниевого катода потенциалы меняются незначительно, что свидетельствует о появлении на поверхности электрода самостоятельной фазы щелочного металла.

Предельные плотности тока 0,15-0,2 А/см<sup>2</sup> практически одинаковы для магниевого и алюминиевого электродов, и близки к наблюдавшимся ранее при осаждении иттрия и церия на жидком цинковом и висмутовом катоде, соответственно, из расплава KCl-NaCl+4 вес.% CeCl<sub>3</sub>(YCl<sub>3</sub>) при 700 °С.

Осаждение неодима на жидкие магниевый и алюминиевый катоды проводили из расплава KCl – NaCl, содержащего 6,95 вес.% NdCl<sub>3</sub>. Исходя из поляризационных кривых (рис. 6), катодную плотность тока выбрали 0,10 А/см<sup>2</sup> для обоих электродов.

Электролиз проводили с нерастворимым анодом из графита при температуре 738 °С. Количество пропущенного электричества соответствовало получению сплавов, содержащих 30 вес.% неодима.

На рис. 7 и 8 показаны  $E - \tau$  кривые магниевого и алюминиевого катодов.

Из рисунков видно, что потенциал сплава монотонно смещается в сторону электроотрицательных значений, достигая под током  $-3,01$  В для магниевого катода и  $-2,64$  В для алюминиевого. Это связано со сплавообразованием.

Кривые 2 на рисунках 7, 8 построены по измерениям, выполненным при кратковременном отключении тока электролиза с целью контроля процесса.

В результате электролиза, получены сплавы с блестящей поверхностью, медленно окисляющиеся на воздухе с выходом по току 77,23 % для катода из магния и 95,87 % для катода из алюминия.

Удельный расход электроэнергии для процесса, рассчитанный по уравнению

$$W = \frac{U_{cp}}{q \cdot \eta}, \quad \text{кВт/кг};$$

где  $U_{cp}$  – среднее напряжение, В;  $\eta$  – выход по току;  $q$  – электрохимический эквивалент неодима (1,795 г/А·ч).

составил 2,14 и 1,53 кВт·ч/кг для магниевого и алюминиевого катодов, соответственно. Эти величины значительно ниже приводимых в литературе значений расхода электроэнергии при получении мишметалла (выход по току – 50%, напряжение на ванне – 12 В, удельный расход электроэнергии – 13,87 кВт·ч/кг) и церия (выход по току – 70%, напряжение на ванне – 12 В, удельный расход электроэнергии – 9,85 кВт·ч/кг).

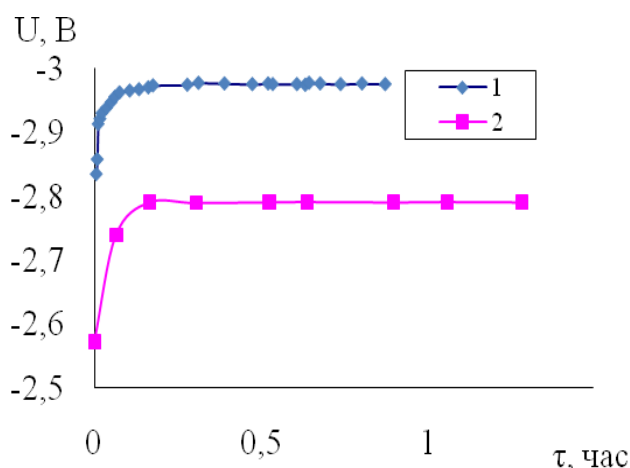


Рис.7.  $U - \tau$  кривая магниевого катода при электролизе расплава  $KCl-NaCl+6,95$  вес.% $NdCl_3$  при 738 °С,  $i=0,10$  А/см<sup>2</sup>: 1-под током, 2- без тока

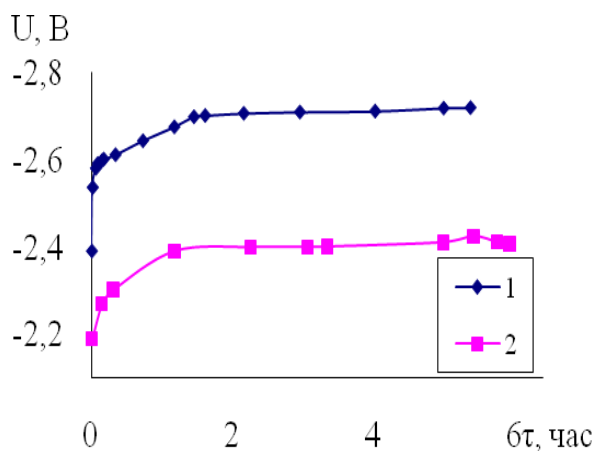


Рис.8.  $U - \tau$  кривая алюминиевого катода при электролизе расплава  $KCl-NaCl+6,95$  вес.% $NdCl_3$  при 738 °С,  $i=0,10$  А/см<sup>2</sup>; 1-под током, 2- без тока

Более высокий выход по току и меньший расход электроэнергии в случае алюминиевых сплавов, обусловлены большей деполяризацией при осаждении неодима на алюминий и связано с более энергичным взаимодействием неодима с алюминием.

Электролитический способ получения сплавов неодима с магнием и алюминием имеет существенное преимущество перед используемыми методами сплавления компонентов в металлическом состоянии, поскольку существенно снижаются затраты связанные с получением металлических р.з.м. Процесс электролитического получения лигатур может протекать непрерывно при условии периодического извлечения из ванны получаемого сплава и введения в электролит исходного хлорида неодима.

Зная из литературы температурную зависимость э.д.с. двухфазных ( $L+Nd_3Al_{11}$ ) сплавов относительно металлического неодима:

$$E = 0,839 - 0,293 \cdot 10^{-3} T \quad (24)$$

нашли температурную зависимость активности неодима в жидком алюминии

$$\ln a_{Nd} = 10,21 - \frac{29230}{T} \quad (25)$$

Согласно диаграмме состояния системы Al-Nd растворимость неодима в жидком алюминии в интервале 913-1223 К изменяется с температурой по уравнению:

$$\ln x = -1,01 - \frac{1372}{T} \quad (26)$$

Разность уравнений (2) и (3) дает температурную зависимость коэффициента активности неодима в жидком алюминии

$$\ln \gamma_{Nd} = 11,22 - \frac{27858}{T} \quad (27)$$

Полагая, что при одинаковых плотностях тока, поверхностная концентрация неодима в магнии и алюминии одинакова, разницу потенциалов выделения неодима на этих металлах ( $\Delta E$ ) можно найти по уравнению:

$$\Delta E = \frac{RT}{3F} \ln \gamma_{Nd(Mg)} - \frac{RT}{3F} \ln \gamma_{Nd(Al)} \quad (28)$$

Подставив в это уравнение соотношения (ур. 1, табл. 6) и (27) находим температурную зависимость:

$$\Delta E = 0,463 - 0,05 \cdot 10^{-3} T \quad (29)$$

При температуре опытов (1011 К) разница потенциалов выделения неодима на жидкометаллических алюминиевой и магниевой катодах составит  $\Delta E_{1011, B} = 0,412$ , что хорошо согласуется с экспериментально полученными данными, приведенными на рис. 6-8.

## ВЫВОДЫ

1. Динамическим вариантом метода э.д.с., подтверждены известные термодинамические характеристики жидких растворов магния в алюминии. Впервые этим методом изучены характеристики твердых растворов магния в алюминии. Установлены небольшие положительные отклонения коэффициентов активности магния в твердых растворах Al-Mg от закона Рауля. Коэффициент активности магния сохраняет практически постоянное значение ( $1,6 \pm 0,1$ ) в широком интервале температур и концентраций. Скачкообразное увеличение э.д.с. на  $0,010$  В при  $370 - 380$  °С объяснено распадом твердого раствора магния в алюминии, образовавшегося при  $450$  °С. Распад твердых растворов сопровождается выделением  $17,1 \pm 2,2$  кДж/моль тепла, уменьшением избыточной энтропии на  $23,3 \pm 3,3$  Дж/моль К. Коэффициенты активности магния в твердом алюминии при  $643-653$  К практически одинаковы в равновесных и пересыщенных твердых растворах и все изменение э.д.с. связано только с различным содержанием в них магния.

2. Термодинамические свойства богатых магнием его сплавов с иттрием в области жидкого и твердого состояния измерены классическим равновесным и динамическим вариантами метода э.д.с. Результаты динамических измерений в пределах погрешности экспериментов согласуются с равновесными и отчетливо выявляют фазовые превращения в сплавах при их непрерывном охлаждении. Установлены умеренные отрицательные отклонения коэффициентов активности иттрия в твердых растворах с магнием от закона Рауля, что согласуется с существованием в системе инконгруэнтно плавящихся соединений. Коэффициенты активности иттрия в твердых сплавах в 4-5 раз выше, чем в жидком магнии, где они изменяются от  $(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  при  $900$  К до  $(7,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$  при  $1000$  К.

Воспроизводимые колебания э.д.с. в области твердого состояния в районе температур  $480$  и  $430$  °С мы связываем с распадом пересыщенных твердых растворов Y-Mg. При этом судя по величине изменений э.д.с. ( $3-4$  мВ) для распада твердых растворов Y-Mg требуется в 2-3 раза меньшая степень пересыщения, чем в случае сплавов Al-Mg.

3. Термодинамические свойства богатых магнием его сплавов с неодимом в области жидкого и твердого состояний измерены классическим равновесным и динамическим вариантами метода э.д.с. Результаты динамических измерений в пределах погрешности экспериментов согласуются с равновесными, отчетливо выявляют фазовые превращения в сплавах при их непрерывном охлаждении, ступенчатый распад твердых растворов. Взаимодействие неодима с жидким и твердым магнием сопровождается небольшими отрицательными отклонениями от закона Рауля. Более отрицательные значения парциальных энтальпии и избыточной энтропии неодима в жидких сплавах обусловлены существованием в них искаженных структур конгруэнтно плавящегося соединения  $NdMg_{12}$ . Коэффициенты активности в твердых сплавах на порядок выше, чем в жидком магнии, где они изменяются от  $(8,7 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$  при  $825$  К до  $(29 \pm 3) \cdot 10^{-3}$  при  $900$  К.

Воспроизводимые скачкообразные возрастания э.д.с. в области твердого состояния в районе температур 501, 477, 450, 423 °С мы связываем с распадом пересыщенных твердых растворов Nd-Mg. При этом, судя по величине изменения э.д.с. (2-3 мВ) для распада твердых растворов Nd-Mg требуются в 2-3 раза меньшие степени пересыщения и переохлаждения, чем в случае сплавов Al-Mg.

4. Изучена поляризация при осаждении неодима из расплава KCl – NaCl – NdCl<sub>3</sub> на жидком магниевом и алюминиевом электродах. Выявлены потенциалы и предельные токи разряда ионов неодима. Показана возможность электролитического получения сплавов Al – Nd, Mg – Nd содержащих до 30% неодима, с высокими выходами по току и небольшим удельным расходом электроэнергии.

Большая на 0,40 В деполяризация в случае алюминиевого катода практически совпадает с величиной 0,41 В, рассчитанной по термодинамическим данным, подтверждая их взаимосогласованность. Более высокий выход по току и меньший расход электроэнергии при получении лигатуры Nd-Al обусловлены большей деполяризацией.

5. Впервые установлено, что для как жидких так и твердых пересыщенных растворов, степени пересыщения находятся в пределах 1,2-1,5, а степень переохлаждения 20-70 °С

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. М.Ч.Ахмедов, В.А.Лебедев «Разработка нового метода контроля за распадом твердых растворов». V Международная конференция «Молодые ученые–промышленности, науке, технологиям и профессиональному образованию: проблемы и новые решения», г.Москва, 2005, с.123-124.

2. М.Ч.Ахмедов, В.В.Цветов, В.А.Лебедев «Электрохимический контроль за распадом твердых растворов магния в алюминии». Научные труды X отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ» г.Екатеринбург, 2006, с.384.

3. M.Ch. Akhmedov, V.A.Lebedev «Electrochemical control of the disintegration of the solid solutions Mg in Al». Сб.тезисов конференции «13 international conference on liquid and amorphous metals», Екатеринбург, 8-14 июля 2007 г., с.116.

4. V.A. Lebedev, M.Ch. Akhmedov « Electrochemical control over disintegration of solid solutions of Mg in Al». Journal of Physics: Conference Series, 98(2008)032009, p.1-4.

5. В.А.Лебедев, М.Ч.Ахмедов «Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов Y-Mg». Сборник тезисов докладов 5-ой Российской НТК «Физические свойства металлов и сплавов», г.Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2009 , с.45.

6. В.А.Лебедев, М.Ч.Ахмедов «Активность неодима в жидком магнии». Сборник тезисов докладов 5-ой Российской НТК «Физические свойства металлов и сплавов», г.Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2009, с.67.

7. В.А.Лебедев, М.Ч.Ахмедов «О распаде твердых растворов магния в алюминии». Металлы, № 5, 2009, с.89-92.

8. V.A. Lebedev, M.Ch. Akhmedov «On the Decomposition of Solid Solutions of Magnesium in Aluminium». Russian Metallurgy, 2009, № 5, pp.444-446.

9. В.А. Лебедев, М.Ч. Ахмедов «Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов иттрий – магний». Расплавы, №1, 2010, с.9-11.

10. В.А. Лебедев, М.Ч. Ахмедов «Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов неодим – магний». Расплавы, №3, 2010, с.21-25.

---

Подписано в печать 19.11.2010

Формат 60x84 1/16

Бумага типографская

Плоская печать

Тираж 100 экз.

Заказ

---

Ризография НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул.Мира ,19